

## 公開特許公報

昭53—94581

⑤Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開	昭和53年(1978)8月18日
C 09 C 3/10		26(3) B 0	7442—45	発明の数	2
C 08 F 2/44 //		26(3) A 103	7133—45	審査請求	有
C 09 D 7/12		24(1) C 12	7142—47		
C 09 D 11/02		24(3) A 01	6737—48		
		116 B 011	7267—27		

(全 9 頁)

④重合体で被覆されたカーボンブラック粒子の  
製造方法

②特 願 昭52—9459

②出 願 昭52(1977)1月31日

⑦発 明 者 協本三郎  
神奈川県三浦郡葉山町一色1916  
の4

同 宮原貞泰

⑦発 明 者 藤沢市藤沢3898の45  
兵主善彦  
相模原市若松4の8の1

同 渡辺克寛  
藤沢市亀井野809

⑦出 願 人 シンロイヒ株式会社  
大阪市此花区西九条6丁目1番  
124号

⑦代 理 人 弁理士 中村稔 外4名

## 明 細 書

1. 発明の名称 重合体で被覆されたカーボン  
ブラック粒子の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) カーボンブラック、重合開始剤、該カーボン  
ブラックの吸油量の10～90%のビニルモノ  
マーからなる一様な混合物を充分攪拌しながら、  
該重合開始剤の反応開始温度以上に加熱するこ  
とを特徴とする重合体で被覆されたカーボンブ  
ラック粒子の製造方法。
- (2) 該カーボンブラックの吸油量の、30～60  
%のビニルモノマーを用いることを特徴とする  
特許請求の範囲(1)記載の重合体で被覆されたカ  
ーボンブラック粒子の製造方法。
- (3) 重合開始剤をカーボンブラックに対し1～  
30重量%の割合で使用することを特徴とする  
特許請求の範囲(1)記載の重合体で被覆されたカ  
ーボンブラック粒子の製造方法。
- (4) ビニルモノマーとして、アクリル酸、メタク  
リル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エ

チル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル  
酸グリシジル、メタクリル酸ラウリル、アクリ  
ル酸メチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、  
スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレ  
ン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルの  
一種又は二種以上を使用することを特徴とする  
特許請求の範囲(1)記載の重合体で被覆されたカ  
ーボンブラック粒子の製造方法。

- (5) カーボンブラック、重合開始剤、該カーボン  
ブラックの吸油量の10～90%のビニルモノ  
マー、該ビニルモノマーと相溶性を有しかつ沸  
点がそれより低い溶剤からなる一様な混合物よ  
り該溶剤を除去し、次いで均一になるよう充分  
攪拌しながら、該重合開始剤の反応開始温度以  
上に加熱することを特徴とする重合体で被覆さ  
れたカーボンブラック粒子の製造方法。
- (6) 該カーボンブラックの吸油量の30～60%  
のビニルモノマーを用いることを特徴とする特  
許請求の範囲(5)記載の重合体で被覆されたカ  
ーボンブラック粒子の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

- (7) 重合開始剤をカーボンブラックに対し1〜30重量%の割合で使用することを特徴とする特許請求の範囲(5)記載の重合体で被覆されたカーボンブラック粒子の製造方法。
- (8) ビニルモノマーとして、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸メチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルの一種又は二種以上を使用することを特徴とする特許請求の範囲(5)記載の重合体で被覆されたカーボンブラック粒子の製造方法。
- (9) 溶剤の添加量が、カーボンブラックに対して重量比で25 phr以上であることを特徴とする特許請求の範囲(5)記載の重合体で被覆されたカーボンブラック粒子の製造方法。

昇あるいは流動性を悪くする。

またカーボンブラック粒子の分散が不良であれば、その結果として、隠ぺい力の低下、着色力の低下等の欠点が現われる。

しかして従来、このような分散性、分散安定性の改良のために、界面活性剤や電解質の添加、または各種分散助剤の添加等の手段がとられていたが、本質的な改善とはならなかった。

一方、このようなカーボンブラックを各種モノマーを用いて重合し処理する方法が知られている。

例えば特公昭45-17284号公報によれば、カーボンブラック存在下重合開始剤としてパーオキシエステルを用い、さらに溶剤を添加し、単量体を重合している。

また特公昭47-11557号公報は不活性ガス中で冷却したカーボンブラックを使用し、溶剤を添加し、ビニル系単量体とカーボンブラックとをラジカル重合させている。

更に、特公昭42-22047号公報では、pHが大体6以上のカーボンブラックと、加熱によつ

### 3.発明の詳細な説明

本発明は重合体で被覆されたカーボンブラック粒子(樹脂コーティング・カーボンブラック)の製造方法に関するものである。

既に、カーボンブラックのある種のものは、カラー用カーボンブラックとして樹脂着色用、印刷インキ用、塗料用等の分野に用いられており、かつ耐光性、耐熱性、耐薬品性、着色力、隠ぺい力等の種々の物性に於て優れていることが知られている。

しかしてかかるカーボンブラック粒子は、使用されるベヒクル中での分散性、及び分散安定性の良好であることが要求されている。このベヒクル中での分散性、及び分散安定性はカーボンブラック粒子のベヒクル中での濡れに関連し、その濡れが不充分であると十分な分散が得られず、しかも著しい凝集を示し好ましくならざる結果となることが認められている。

更に公知のカーボンブラック粒子の凝集は、空疎率の増加をひき起し、そのため見かけ粘度の上

て重合するビニル単量体およびこれに類似する不飽和結合を有する単量体とを重合する方法を提供している。

また特公昭44-3826号公報は、カーボンブラックと反応性基を有するビニル系単量体もしくは類似単量体をメチルアルコールの存在下に重合させ、次にその反応性基と作用する基を有する物質を加熱して反応させて面発熱体や、固定体抵抗器の抵抗素体を製造している。

更に、特公昭46-26970号公報はカーボンブラック存在下、重合開始剤を2回以上に分割添加して、溶剤存在下にカルボキシル基を有するビニル系単量体の単独重合または他のビニル系単量体と共重合を行つている。

しかして前記公知の各種方法は、危険性や公害が問題になる溶剤を比較的多量に使用する方法であり、かつ重合性単量体の使用量が比較的多くそれに起因する多種欠点が見られた。

本発明は各種のポリマー、即ち親油性のポリマー、または親水性のポリマー、または親油、親水

性のポリマーの組み合わせからなる重合体でカーボンブラック粒子を薄膜で確実にコーティングする方法に關し、その製法によつて得られるカーボンブラック粒子の分散性、分散安定性の改善をはかることを目的とするものである。

すなわち本発明はカーボンブラック、重合開始剤、該カーボンブラックの吸油性の10〜90%のビニルモノマーからなる一様な混合物を充分攪拌しながら、該重合開始剤の反応開始温度以上に加熱することを特徴とする重合体で被覆されたカーボンブラック粒子の製造方法、及びカーボンブラック、重合開始剤、該カーボンブラックの吸油量の10〜90%のビニルモノマー、該ビニルモノマーと相溶性を有しかつ沸点がそれより低い溶剤からなる一様な混合物より該溶剤を除去し、次いで均一になるよう充分攪拌しながら、該重合開始剤の反応開始温度以上に加熱することを特徴とする重合体で被覆されたカーボンブラック粒子の製造方法に關する。

前記の如く、本発明はビニルモノマー及び重合

開始剤をカーボンブラック粒子の表面に均一に被覆又は一部吸着させるか、または均一に被覆又は一部吸着させるために溶剤を利用し、次いでカーボンブラック上に存在する重合開始剤により該ビニルモノマーの重合を該カーボンブラック粒子の表面で行わせることからなるものである。

前記本発明に使用されるカーボンブラックとは、チャンネルブラック、ロールブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等市場で容易に入手可能なものである。その選択は重合体で被覆されたカーボンブラックの用途によつて専ら決められるものである。またこれらは、必要により二種以上を混合して用いることができる。

本発明に使用されるビニルモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸-エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチ

ル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル類、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系モノマー類；アクリルニトリル、メタクリルニトリル、シアニ化ビニリデン、アクリルアミド、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が使用に供しうる。さらにこれらは1種又は2種以上の組み合わせで使用される。

前記に於て、特にアクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸メチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルモノマーを主に使用することが望ましい。

本発明に於て使用する重合開始剤としては、次のような公知のものが使用に供しうる。

例えば過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパー

オキシライド、ジ・ターシャリブチルパーオキシライド、アセチルパーオキシライド等の有機過氧化物、あるいは $\alpha$ ・ $\alpha'$ -アゾビスイソプロクロニトリル等のアゾ系の開始剤があげられる。

本発明に於て使用する溶剤としては、沸点の溶剤が主に用いられる。

例えば、アセトン、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、エチルエーテル、塩化イソアミル、塩化エチリデン、塩化ブチル、塩化メチレン、ギ酸メチル、酢酸エチル、シクロヘキサノール、四塩化炭素、第二ブチルアルコール、プロピルアルコール、メチルアルコール、メチルエーテル、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン等が用いられる。

以下、本発明の方法を更に具体的に説明する。

まず、ボールミル、アトライター、サンドグラインダー等の通常用いられる混合機に前述のビニルモノマー、溶剤、重合開始剤を加え一様になるよう混合する。

ビニルモノマーの添加量は、カーボンブラック

被覆可能量以上であることが必須であり、具体的には該カーボンブラックの吸油量の10〜90%、好ましくは30〜60%の範囲で用いる。

前記に於て、吸油量の10%以下の場合には本発明の諸効果が達成されない。

逆に、吸油量の90%以上の場合には、液状部分に於てホモポリマーが生成し易くなり、かつ本発明の諸効果が前記場合と同様達成されないのが好ましくない。

本発明でいう前記「吸油量」とは次のようなものである。すなわちカーボンブラック等の顔料に油（または液体）を加えて練り合わせて行くと、顔料と油との混合物は比較的固いペースト状態の塊りになり、なお油を加えて行くとペーストは次第に軟くなり、ついには流動性を示すようになる。このように顔料と油との混合物が一定の状態に達したときの油の添加量を顔料の一定量に対して表わした数値を顔料の吸油量という。

測定方法には練り合わせ法とガードナー・コルマン法（Gardner-Coleman法）とがある。（色材

工学ハンドブック45〜46頁参照。）

本発明に於て前記溶剤の添加量は、使用される溶剤の種類（油類）、練合機の型等、ならびに商業的観点から適宜選択される。好ましくはカーボンブラックに対して重量比で2.5phr以上を用いる。該溶剤の添加はカーボンブラックの分散を容易になさしめると同時に、少量のビニルモノマー、少量のビニルモノマー、重合開始剤をカーボンブラック上に均一に被覆、又は一部吸着せしめる働きを持つ。

前記重合開始剤の添加量はカーボンブラックに対し1〜30重量%の範囲とする。

本発明の前記混合物には、更に少量の界面活性剤や、遊解質等を、分散を助けかつ安定化するために添加してもよい。

このような活性剤としては、アニオン系活性剤、カチオン系活性剤、またはノニオン系活性剤があげられ、それらは常法により用いる。

本発明に於て、前記諸原料の添加順序は問題にならない。

混合物は次いで一様になるような処理、例えば練合を行う。練合時間は溶剤を用いた場合その種類、カーボンブラックの種類により異なるが、約1時間機械練合を行う。なおこの練合中ホモポリマーが多く生成する溶剤重合反応が起らないよう重合開始剤を選択し、かつ練合温度は40℃以下にするよう充分な注意が必要である。

かくしてカーボンブラック粒子の表面上に重合開始剤、ビニルモノマーが一様に被覆又は一部吸着される。

次に溶剤を用いた場合、それを除去する。溶剤の除去方法としては、溶剤の除去時に溶液重合が起らないように例えば40℃以下で減圧蒸留により取除くのがよい。

しかして該蒸留はビニルモノマーの飛散を防ぐために、添加した溶剤が95〜98重量%除去された時に終らせる。

このような操作により、重合開始剤とビニルモノマーは均一にカーボンブラック粒子の表面に一部吸着又は被覆される。

そこで十分に攪拌しながら重合開始剤の反応開始温度にまで昇温し、ビニルモノマーの重合をカーボンブラック粒子表面上で行わしめる。前記重合は、外観上粉末状ですなわちカーボンブラック粒子が反応釜中に浮遊しているような状態で行われる。

尚、本発明で使用する重合開始剤の反応開始温度を例示すれば次の如し。

使用温度範囲	開始剤の種類
100℃以上	クメンハイドロペーオキシaid
	ジ・ターシヤリブチルペーオキシaid
	アセチルペーオキシaid
30〜100℃	α, α'-アゾビスイソブチロニトリル
	α, α'-アゾビス-(2,4-ジメチルペロニトリル)
	α, α'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルペロニトリル)過酸化ベンゾイル

上記の如くして、本発明の方法を実施の結果、薄いビニルモノマーの重合体で被覆された粒子を

約0.01~0.5 $\mu$ mのカーボンブラック粒子(製品)をうることができる。該製品は未加工品と比較すると若干光沢が強い。

また各種溶剤中に於て安定であるが、特に分散安定性において、すぐれた効果の認められた溶剤は、エチルセロソルフ、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエン、ミネラルターペン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジアセトンアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トリクレン、ジオキサン等である。更に各種ベヒクル中での分散性及び分散安定性にすぐれている。特に効果の認められたベヒクルは、アクリル樹脂、メラミンアルキッド樹脂、アクリルメラミン樹脂、アクリルウレタン樹脂、スチレン化アルキッド樹脂、ロジン変性アルキッド樹脂、ロジン変性フェノール樹脂等である。

尚、使用する被覆重合体樹脂の種類により製品の性質が多少相違しており、従つて各種用途、例えば塗料、印刷インキ、フェルトペン用インキ、

とる。

- (3) 製品はベヒクル中への分散性に優れている。

(実施例6、第2表参照)

またベヒクル溶剤中での分散安定性に優れている。(各実施例参照)それ故塗料インキ等の貯蔵中に起きる顔料の二次凝集がなく、長時間が可能である。

- (4) 印刷インキに使用した場合、流動性に優れたインキをつくることができる。

- (5) 製品に使用した塗料、インキ等の光沢が向上する。(各実施例参照)

- (6) 隠ぺイカ、黒色度が高い。

- (7) 本発明の方法で得られる重合体で被覆されたカーボンブラック粒子は、(重合反応工程中に同時に行なわれる造粒効果により)粒状であるため未処理カーボンブラックに比べて飛散性が少なく、取扱い易い利点がある。

すなわち、公害の問題を全面的に解消する。

以下、本発明を実施例により説明する。

尚、実施例中、部とあるのはすべて重量部であ

る。スタンプ用インキ、ジェットプリンター用インキ、タイプリボン用インキ、樹脂着色等に使用可能である。

本発明の効果を列挙すれば、次の通りである。

- (1) 使用するビニルモノマーの量は、カーボンブラックの吸油量以下のため重合は攪拌下カーボンブラックが重合釜中で浮遊している状態で行われ、ホモポリマーの生成は極めて少ない。
- (2) 得られる製品の吸油量が2~4割も減少する。このことは最大顔料容積濃度(CPVC値)が増大することを意味し、未加工カーボンブラックに比べて必要に応じ容易にかつ多量に混合することが可能となることを意味する。

塗料の塗膜全体の容積に対するその中の顔料の容積(顔料の重量を比重で除した値)の比を%で表わしたものをPVC(顔料容積濃度)とよび、この値が増大してゆくにつれ塗膜の性状、光学的性質、機械的強度が変化してゆくが、急激に変化する値をCPVCと呼ぶ。分散のよい時は、悪い時に比べてCPVCは大きい値を

る。

実施例1

ボールミル中にカーボンブラック(pH=3.0吸油量2.79 cc/gram)/100部、エチルエーテル85部、メタクリル酸メチル200部、アクリル酸10部、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)25部とドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ塩1部を投入し、2時間練合し、充分に吸着、被覆せしめ、次に溶剤エチルエーテルを蒸留し回収した。このように処理されたカーボンブラックを密閉容器中に移し65℃、攪拌下に1時間重合を行つた。

かくしてアクリル系樹脂で表面が被覆されたカーボンブラックの微細粒子が得られた。次いで該樹脂コーティングカーボンブラック20部、アマニ油100部よりなる組成物をボールミルにて1時間練合後、隠ぺイ率測定試験紙上に塗布した結果、該カーボンブラックの分散性、光沢、隠ぺイカ、黒色度等の点において、未加工のカーボンブラックの場合に比して非常に優れていることがわ

かつた。更に、該樹脂コーティングカーボンブラツク5部、アクリル樹脂溶液/00部(不揮発分50%)の混合物をロールミル練合したもののについて未加工カーボンブラツクを、カーボンブラツクの含有量を同量にして同様に練合したものと比較試験を行い下記の結果を得た。

	未加工 カーボンブラツク	コーティング カーボンブラツク
50℃貯蔵安定性	5日間でシーディング が著しい	20日間でシーディング が認められない
塗膜板光沢 (60°/60°)	75	98

## 実施例2

アトライター中にカーボンブラツク(pH=9.0  
吸油量0.78 cc/gram)/00部、スチレン  
40部、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビス-(4-メトキシ-  
2,4-ジメチルペレロニトリル)5部、アルキ  
ルナフタレンスルホン酸塩2部を投入し、2時間  
練合し、前記開始剤、界面活性剤モノマーを充分

に吸着被覆せしめた。次にこの開始剤、モノマー  
で被覆されたカーボンブラツクを密バイ容器中に  
移し、50℃で攪拌下に1時間重合を行つた。か  
くしてスチレン樹脂で表面が被覆されたカーボン  
ブラツクの微細粒子が得られた。次いで該樹脂コ  
ーティングカーボンブラツク20部、アマニ油  
/00部よりなる組成物をアトライターにて1時  
間練合後、隠バイ率測定試験紙上に塗布した結果、  
該カーボンブラツクの分散性、光沢、隠バイカ、  
黒色度等の点において、未加工のカーボンブラツ  
クの場合に比して非常に優れていることがわかつ  
た。更に、該樹脂コーティングカーボンブラツク  
/0部、メラミンアルキッド樹脂溶液/00部  
(不揮発分50%)の混合物をロールミル練合し  
たものについて、未加工カーボンブラツクの含有  
量を同量にして同様に練合したものと比較試験を  
行い下記の結果を得た。

	未加工 カーボンブラツク	コーティング カーボンブラツク
50℃貯蔵安定性	14日間でシーディング が著しい	20日間でシーディング が認められない
塗膜板光沢 (60°/60°)	78	97

## 実施例3

ニーダー中にカーボンブラツク(pH=4.0  
吸油量5.37 cc/gram)/00部、塩化メチ  
レン35部、メタクリル酸メチル200部、メタ  
クリル酸グリシジル/5部、メタクリル酸/5部、  
 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビス-(2,4-ジメチルペレロニ  
トリル)30部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソ  
ーダ塩2部を投入し、2時間練合し、前記開始剤、  
界面活性剤、モノマーを充分に吸着被覆せしめ、  
次いで溶剤塩化メチレンを回収した。次にこの開  
始剤、モノマーで被覆されたカーボンブラツクを  
密バイ容器中に移し、65℃で攪拌下に1時間重  
合を行つた。残留モノマーを100℃にて除去乾  
燥すると同時にグリシジル基とカルボキシル基に  
よる内橋架橋を行わせしめ、熱硬化性アクリル樹

脂で表面を被覆したカーボンブラツクの微細粒子  
を得た。

次いで該樹脂コーティングカーボンブラツク20  
部、アマニ油/00部よりなる組成物をロールミ  
ルにて5回練合後、隠バイ率測定試験紙上に塗布  
した結果、該カーボンブラツクの分散性、光沢、  
隠バイカ、黒色度等の点において、未加工のカー  
ボンブラツクの場合に比して非常に優れているこ  
とがわかつた。更に該樹脂コーティングカーボン  
ブラツク5部、アクリルメラミン樹脂溶液/00  
部(不揮発分50%)の混合物をロールミル練合  
したもののについて、未加工カーボンブラツクを、  
カーボンブラツクの含有量を同量にして同様に練  
合したものと比較試験を行い、下記の結果を得た。

	未加工 カーボンブラツク	コーティング カーボンブラツク
50℃貯蔵安定性	7日間でシーディング が著しい	20日間でシーディング が認められない
塗膜板光沢 (60°/60°)	73	98

## 実施例4

ボールミル中に、カーボンブラック (pH=7.0 吸油量0.88 cc/gram) / 100部、アクリル酸メチル25部、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル / 10部を投入し、2時間練合し、前記開始剤、モノマーを充分に吸着被覆せしめた。次にこの開始剤、モノマーで被覆されたカーボンブラックを密閉容器中に移し、80℃で攪拌下に1時間重合を行つた。かくしてアクリル樹脂で表面が被覆されたカーボンブラックの微細粒子が得られた。次いで該樹脂コーティングカーボンブラック20部、アマニ油 / 100部よりなる組成物をボールミルにて1時間練合後、隠ぺい率測定試験紙上に塗布した結果、該カーボンブラックの分散性、光沢、隠ぺいカ、黒色度等の点において、未加工のカーボンブラックの場合に比して非常に優れていることがわかつた。更に該樹脂コーティングカーボンブラック5部、アクリル樹脂溶液 / 100部 (不揮発分50%) の混合物をロールミル練合したものについて、未加工カーボンブラックをカーボン

かくしてスチレン-アクリル共重合樹脂で表面が被覆されたカーボンブラックの微細粒子が得られた。次いで該樹脂コーティングカーボンブラック20部、アマニ油 / 100部よりなる組成物をボールミルにて1時間練合後、隠ぺい率測定試験紙上に塗布した結果、該カーボンブラックの分散性、光沢、隠ぺいカ、黒色度等の点において、未加工のカーボンブラックの場合に比して非常に優れていることがわかつた。更に該樹脂コーティングカーボンブラック5部、メラミンアルキッド樹脂溶液 / 100部 (不揮発分50%) の混合物をロールミル練合したものについて、未加工カーボンブラックを、カーボンブラックの含有量を同量にして同様に練合したものと比較試験を行い、下記の結果を得た。

	未加工 カーボンブラック	コーティング カーボンブラック
50℃貯蔵安定性	6日間でシーディング が著しい	20日間でシーディング が認められない
微細板光沢 (60°/60°)	76	95

ブラックを、カーボンブラックの含有量を同量にして同様に練合したものと比較試験を行い、下記の結果を得た。

	未加工 カーボンブラック	コーティング カーボンブラック
50℃貯蔵安定性	9日間でシーディング が著しい	20日間でシーディングが認められない
微細板光沢 (60°/60°)	74	93

## 実施例5

ボールミル中に、カーボンブラック (pH=7.0 吸油量0.75 cc/gram) / 100部、スチレン / 5部、アクリル酸2-エチルヘキシル5部、ベンゾイルペーオキサイド3部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ塩 / 1部を投入し、2時間練合し、前記開始剤、界面活性剤、モノマーを充分に吸着被覆せしめた。次にこの開始剤、モノマーで被覆されたカーボンブラックを密閉容器中に移し、65℃で攪拌下に1時間重合を行つた。

## 実施例6

ボールミル中にカーボンブラック (pH=4.0 吸油量2.40 cc/gram) / 100部、エチルエーテル50、メタクリル酸メチル40部、メタクリル酸ラウリル / 5部、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル) / 5部を投入し、2時間練合し、前記開始剤、モノマーを充分に吸着被覆せしめ、次いでエチルエーテルを回収した。次に、この開始剤、モノマーで被覆されたカーボンブラックを密閉容器中に移し、65℃で攪拌下に1時間重合を行つた。かくしてアクリル樹脂で表面が被覆されたカーボンブラックの微細粒子が得られた。

次いで該樹脂コーティングカーボンブラック20部、アマニ油 / 100部よりなる組成物をボールミルにて1時間練合後、隠ぺい率測定試験紙上に塗布した結果、該カーボンブラックの分散性、光沢、隠ぺいカ、黒色度等の点において、未加工のカーボンブラックの場合に比して非常に優れていることがわかつた。更に該樹脂コーティングカーボン

ブラック5部、アクリルウレタン樹脂溶液100部（不揮発分50%）の混合物をロールミル練合したのについて、未加工カーボンブラックをカーボンブラックの含有量を同量にして同様に練合したものと比較試験を行い、下記の結果を得た。

第 1 表

	未加工 カーボンブラック	コーティング カーボンブラック
50℃貯蔵安定性	12日間でシーディングが著しい	20日間でシーディングが認められない
塗膜板光沢 (60°/60°)	78	93

更に上記方法で得られたものと、それに使用されたカーボンブラック未加工品の、分散時間と粒子径について比較し、下記の結果を得た。

第 2 表

品名	分散時間	15分	30分	60分	90分	120分
未加工品		100μ	100μ	80μ	30μ	20μ
本発明によるもの		35μ	25μ	20μ	18μ	10μ

ニトリル共重合樹脂で表面が被覆されたカーボンブラックの微細粒子が得られた。

次いで該樹脂コーティングカーボンブラック20部、アマニ油100部よりなる組成物をボールミルにて1時間練合後、隠ぺい率測定試験紙上に塗布した結果、該カーボンブラックの分散性、光沢、隠ぺいカ、黒色度等の点において、未加工のカーボンブラックの場合に比して非常に優れていることがわかった。更に該樹脂コーティングカーボンブラック5部、スチレン化アルキッド樹脂溶液100部（不揮発分50%）の混合物をロールミル練合したのについて、未加工カーボンブラックをカーボンブラックの含有量を同量にして同様に練合したものと比較試験を行い、下記の結果を得た。

	未加工 カーボンブラック	コーティング カーボンブラック
50℃貯蔵安定性	6日間でシーディングが著しい	20日間でシーディングが認められない
塗膜板光沢 (60°/60°)	76	92

測定装置：ペイントシーカー（（株）東洋精

機製作所製 66488試験用分散機）

ベヒクル：アクリルウレタン樹脂（大日本イン

キ化学工業（株）製）

第2表から明確なように本発明の方法によつて得られる製品は分散性において非常に優れている。それ故、練合時間の著しい短縮化をはかることができる。

## 実施例7

ボールミル中に、カーボンブラック（ $\text{pH}=4.0$  吸油量3.66cc/gram）100部、エチルエーテル50部、スチレン150部、アクリロニトリル35部、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビス-（2,4-ジメチルペロニトリル）35部を投入し、2時間練合し、前記開始剤、モノマーを充分に吸着被覆せしめ、次いでエチルエーテルを回収した。次に、この開始剤、モノマーで被覆されたカーボンブラックを密閉容器中に移し、65℃攪拌下に1時間重合を行つた。その後90℃に昇温し、残留モノマーを除去した。かくしてスチレン-アクリロ

## 手 続 補 正 書

昭和 年 月 日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示 昭和52年特許願第9459号

2. 発明の名称 重合体で被覆されたカーボンブラック粒子の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 シンロイヒ株式会社

4. 代理人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号（電話 代表 231-8741等）

氏 名 (5995) 弁護士 中 村 稔

5. 補正命令の日付 自 発

6.

7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容



1. 明細書第12頁第8行目  
少量のピニルモノマー、を削除する。
2. 同書第18頁第16行目  
にて/を「にて50」と訂正する。
3. 同書第20頁第7行目  
/時を「10時」と訂正する。
4. 同書第25頁第6行目  
/時間「を「50時間」と訂正する。
5. 同書第26頁第16行目  
/時間「を「50時間」と訂正する。
6. 同書第29頁第5行目  
/時間「を「50時間」と訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**